

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100396

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C08L 67/00  
C09D 11/00  
C09D 11/10  
C09D167/00

(21)Application number : 07-260021

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1995

(72)Inventor : MAEDA SATOSHI  
SHIMOMURA TETSUO  
HOTSUTA YASUNARI  
YAMADA YOZO

## (54) WATER DISPERSION OF COLORED POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-dispersion of a colored polyester having recording capability with superior recording integrity, resolution, etc., by dispersing a dispersoid mainly composed of colored particles of a polyester resin into a dispersion medium mainly composed of water at a specified concentration and viscosity.

SOLUTION: A polycarboxylic acid (e.g. terephthalic acid) and a polyhydric alcohol (e.g. ethylene glycol) are subjected to polycondensation reaction to produce a polyester resin, which, after granulated, is colored with a dye and/or a pigment. A dispersoid mainly composed of the colored particles of the obtained polyester resin is dispersed into a dispersion medium mainly composed of water to obtain a water dispersion of the colored polyester in a way that the concentration of the dispersoid and the viscosity of the dispersing medium satisfy the conditions given by formula I and formula II [ $\eta$

$$(\log(\eta_1) - \log(\eta_0)) / (S^2) \geq 5$$

I

$\eta$  is a viscosity of the water dispersion in cPs at 20° C;

$\eta_0$  is a viscosity of the water dispersion medium at 20° C; S is a concentration of the dispersoid (effective volume ratio)]. The obtained water dispersion of the colored polyester can

suitably be used for writing instruments, various types of non-impact printers, etc.

$$0.05 \leq S \leq 0.1$$

II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100396

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	L P L		C 0 8 L 67/00	L P L
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/10	P T V		11/10	P T V
167/00	P L E		167/00	P L E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-260021

(22) 出願日 平成7年(1995)10月6日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 下村 哲生

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 堀田 泰業

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色ポリエステル水分散体

(57) 【要約】

【課題】 どのような素材に対しても、高品位な画像記録、印字が可能であり、かつ高い信頼性と保存安定性を両立する記録剤として有用な着色ポリエステル水系分散体の提供。

【解決手段】 染料および／または顔料、好ましくはイオン性基含有ポリエステル樹脂、親水性溶剤を混合溶解

$$\{ \log(\eta_i) - \log(\eta_0) \} / ([S]^*) \geq 5 \quad (1)$$

ただし、

【数2】

$$0.05 \leq S \leq 0.5$$

し、水を加えて乳化後に脱溶剤して着色されたポリエステル微小粒子を得、さらに緩凝集域にて二次凝集させ、不定形粒子を得る。不定形粒子を分散質とし、水を主たる成分とする媒体を分散媒とする水分散体において、分散質濃度と分散体粘度とが下記数式(1)を満たす関係にあることを特徴とする着色ポリエステル水分散体。

【数1】

〔式中、 $\eta_i$  は20℃における水分散体の粘度(cps)を、 $\eta_0$  は20℃における水分散媒の粘度(cps)を、Sは分散質濃度(実効体積比)を示す〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】染料および／または顔料により着色されたポリエステル樹脂の微粒子を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とを含む着色水分分散体であって、

$$\{ \log(\eta_i) - \log(\eta_0) \} / \{ [S]^n \} \geq 5 \quad (1)$$

ただし

【数2】

$$0.05 \leq S \leq 0.5$$

〔式中、 $\eta_i$  は20℃における水分分散体の粘度(cps)を、 $\eta_0$  は20℃における水分分散媒の粘度(cps)を、Sは分散質濃度(実効体積比)を示す〕

【請求項2】ポリエステル樹脂の粒子が、水に不溶ないし難溶でかつ有機溶剤に可溶性疎水性染料により着色されていることを特徴とする請求項1記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項3】着色ポリエステル樹脂の粒子が、非球形であることを特徴とする請求項1記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項4】ポリエステル樹脂が、イオン性基を含有することを特徴とする請求項1記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項5】イオン性基が、カルボン酸基の有機アミン塩であることを特徴とする請求項4記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項6】分散質が、さらに非球形の着色されていない樹脂粒子を含むことを特徴とする請求項1記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項7】非球形の着色されていない樹脂粒子が、低級アルコール、アルキレングリコールおよびアルカノールアミンから選ばれる少なくとも1種に対して室温において非膨潤性であることを特徴とする請求項6記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項8】非球形の着色されていない樹脂粒子が、アルカリ膨潤状態のシード粒子の存在下のシード乳化重合により得られる微粒子の集合体状粒子であることを特徴とする請求項6記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項9】分散質の平均粒子径が、0.01～1.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の着色ポリエステル水分分散体。

【請求項10】分散体が、分散体に対し20重量%以上の分散質を含み、粘度が1.5～30cpsであることを特徴とする請求項1記載の着色ポリエステル水分分散体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペイント、水性塗料、紙塗工剤、フィルム用コーティング剤等から各種記録材料にまで広く用いられるポリエステル樹脂水分分散体に関する。特に、マーカー、マーキングペン等をはじめとする筆記具から各種印刷機やノンインパクトプリンタ

該分散体の分散質濃度と分散体粘度とが下記数式(1)を満たす関係にあることを特徴とする着色ポリエステル水分分散体。

【数1】

等で用いられるインク記録材料として、好適に用いることができる着色されたポリエステル樹脂の水分分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題対策があらゆる分野で求められており、印刷機、ノンインパクトプリンタ、マーカー等の筆記具等に用いられる記録材料やインキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。

【0003】かかる情況下、水性記録材料やインキング材料として、水溶性染料の水溶液、顔料の水分分散体、前記水溶性染料の水溶液と樹脂のエマルジョンやラテックスとの混合物等種々のものが提案されている。なかでも、特開平6-340835号公報では、油性ないし疎水性染料により着色されたポリエステル樹脂の水分分散体が開示され、この水分分散体を用いた筆記具用インク、あるいは各種プリンタ用記録剤は、ニジミによる記録ドットの広がりや紙の繊維に沿ったひげ状のすじ(フェザリング)がない等、記録品位が良好で、高解像度の記録ができ、記録された印字の耐水性にも優れている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらその後の研究で、この水分分散体を用いても、織布、ウエス、布地等のテキスタイル製品、ニット製品、紙質の悪いダンボール、再生紙等には、ニジミによる記録ドットの広がりやフェザリングが起きる等、記録品位が不十分であることが判明した。また、樹脂粒子の沈降も起き、インク等の濃度が不均一になり、樹脂粒子濃度の高い部分では流動性を失い、乾燥造膜に伴うペン先あるいはノズルの目詰まり等の面でもまだ問題を残している。樹脂の粒子径を大きくすることによる上記問題の解決法は、粒子の沈降による不具合を生じる。

【0005】

【課題を解決するための手段】従来から種々なされている樹脂粒子水分分散体の検討は、重量比のみに着目されているが、本発明者らの検討により、樹脂比重と併記されない重量比の記載はニジミ防止効果に本質的な意味を与えるものではないことが初めて判明した。本発明者らはさらに分散体の特性と印字品位との関係子を詳細に検討した結果、分散体の粘度と分散質の体積分率との割合を適切に調整することによって、どのような素材に対しても、ニジミやフェザリング等のない記録品位の優れた印字が得られ、かつノズルの目詰まり、粒子の沈降等の従来の諸問題を全て解決できることを初めて発見し、次なる発明に到達した。

【0006】すなわち本発明は、(1)～(10)の着

色ポリエステル水分散体に関する。

(1) 染料および/または顔料により着色されたポリエステル樹脂の微粒子を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とを含む着色水分散体であって、該分散体の分散質濃度と分散体粘度とが下記数式(1)を満たす

$$\{\log(\eta_i) - \log(\eta_0)\} / ([S]^2) \geq 5 \quad (1)$$

【0008】ただし

【0009】

【数4】

$$0.05 \leq S \leq 0.5$$

【0010】〔式中、 $\eta_i$  は20℃における水分散体の粘度(cps)を、 $\eta_0$  は20℃における分散媒の粘度(cps)を、Sは分散質濃度(実効体積比)を示す〕

【0011】(2) ポリエステル樹脂の粒子が、水に不溶ないし難溶でかつ有機溶剤に可溶性疎水性染料により着色されていることを特徴とする(1)の着色ポリエステル水分散体。

【0012】(3) 着色ポリエステル樹脂の粒子が、非球形であることを特徴とする(1)の着色ポリエステル水分散体。

【0013】(4) ポリエステル樹脂が、イオン性基を含有することを特徴とする(1)の着色ポリエステル水分散体。

【0014】(5) イオン性基が、カルボン酸基の有機アミン塩であることを特徴とする(4)の着色ポリエステル水分散体。

【0015】(6) 分散質が、さらに非球形の着色されていない樹脂粒子を含むことを特徴とする(1)の着色ポリエステル水分散体。

【0016】(7) 非球形の着色されていない樹脂粒子

$$\{\log(\eta_i) - \log(\eta_0)\} / ([S]^2) \geq 5 \quad (1)$$

【0023】ただし、

【0024】

【数6】

$$0.05 \leq S \leq 0.5$$

【0025】〔式中、 $\eta_i$  は20℃における分散体の粘度(cps)を、 $\eta_0$  は20℃における分散媒の粘度(cps)を、Sは分散体中の分散質の濃度(実効体積比)を示す〕。

【0026】数式(1)において、分散質の濃度[S]は、分散体に対する分散質の体積比である。なお分散質が内部に空洞等を有する場合には、実効的な体積比として、内部にある空洞、液泡も分散質の体積に含める。

【0027】 $\eta_i$  は室温20℃での分散体の粘度(cps)を示し、回転式B型粘度計により測定される。 $\eta_0$  は分散体の分散媒のみの粘度であり、上記同様、回転式B型粘度計により測定される。

【0028】分散媒の粘度の具体的な測定としては、例えば、分散体を超遠心等により分散質を強制沈降、除去

す関係にあることを特徴とする着色ポリエステル水分散体。

【0007】

【数3】

が、低級アルコール、アルキレングリコールおよびアルカノールアミンから選ばれる少なくとも1種に対して室温において非膨潤性であることを特徴とする(6)の着色ポリエステル水分散体。

【0017】(8) 非球形樹脂微粒子が、アルカリ膨潤状態のシード粒子の存在下のシード乳化重合により得られる微粒子の集合体状粒子であることを特徴とする

(6)の着色ポリエステル水分散体。

【0018】(9) 分散質の平均粒子径が、0.01~1.0 $\mu$ mであることを特徴とする(1)の着色ポリエステル水分散体。

【0019】(10) 分散体が、分散体に対し20重量%以上の分散質を含み、粘度が1.5~30cpsであることを特徴とする(1)の着色ポリエステル水分散体。

【0020】本発明の着色ポリエステル水分散体は、分散質と分散媒からなる水分散体である。分散質は着色されたポリエステル樹脂粒子を含むことが必須である。また、分散媒は水を含むことが必須である。

【0021】本発明の最も重要な必須要件は、分散質の濃度と分散体の粘度が下記の数式(1)を満たすことである。

【0022】

【数5】

を行なった後の上澄み液の粘度、あるいは比重が分散媒より小さい分散質を含む場合には、分散体を限外濾過膜、MF膜、UF膜等を使用する濾過により、分散質を分離した後の液体成分の粘度を測定する。さらに、分散質と分散媒の分離が困難な場合には、分散体の成分分析を行い判明する主要液体成分(分散媒)を用いて再調整したものの粘度で代用しても良い。

【0029】本発明の水分散体の粘度は、20℃で1.5~30cpsの範囲が好ましく、さらに好ましくは1.8~15cps、特に好ましくは2.0~10cps、最も好ましくは3.0~6.0cpsである。

【0030】本発明では、数式(1)の値を5以上とすることが必要である。そうすることにより、普通紙においてニジミの少ない高品位な印字、画像記録を可能とする。さらに再生紙等の紙質がやや落ちる紙においても、高品位な画像記録を得ることができる。数式(1)の値は6以上であれば好ましく、7以上であればさらに好ましい。また、繊維が粗く、緻密に繊維が集合していない

い、表面粗度の大きい、いわゆる紙質の落ちる紙、例えば、新聞紙、ダンボール紙等であっても、数式(Ⅰ)の値を8以上、さらに10以上にすることにより十分に品位の高い印字ないしは画像記録を得ることができる。数式(Ⅰ)の上限は特に限定されないが、好ましくは100、さらに好ましくは80、特に好ましくは60、最も好ましくは40である。

【0031】本発明の分散体の分散質は、主成分として着色されたポリエステル樹脂粒子を含有する。該ポリエステル樹脂は、多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮合により得られる。多価カルボン酸類として、ジカルボン酸、多価カルボン酸が使用される。ジカルボン酸の具体例として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの芳香族オキシカルボン酸、フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸等の不飽和多価カルボン酸、および、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。三価以上の多価カルボン酸として、例えば、トリメリット酸、トリメシ酸、ピロメリット酸等が例示できる。

【0032】多価アルコール類として、脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が例示される。脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等が例示される。脂環族多価アルコール類としては、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ダイマージオール等が例示される。芳香族多価アルコール類としては、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フ

ェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等が例示される。さらにポリエステルポリオールとして、ε-カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類等が例示される。

【0033】本発明において好ましく用いられるポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分として芳香族ジカルボン酸および/または脂環族ジカルボン酸を、多価アルコール成分として脂肪族ジオールおよび/または脂環族ジオールを用いて得たものである。特に、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから得られるポリエステル樹脂、および脂環族ジカルボン酸と脂肪族ジオールおよび脂環族ジオールから得られるポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

【0034】ポリエステル樹脂は、真空重合法、減圧重合法等の常法により得ることができる。真空重合法は、繊維、フィルム、ポリボトル等に用いられポリエチレンテレフタレート等を重合する際に用いられる方法で、比較的分子量の高いポリエステル樹脂を得ることができる。減圧重合法は、アルキド樹脂等の不飽和ポリエステル樹脂を重合する際に用いられる方法であり、比較的分子量の低いポリエステル樹脂が得られる。また、酸クロライド法によって得たポリエステル樹脂も使用することができる。

【0035】樹脂(ポリエステル)の吸水性を低下させる目的で、ポリエステル樹脂の末端に存在する極性基(-OH)を封鎖してもよい。封鎖の目的で使用される単官能単量体としては、例えば、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、t-ブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、およびこれらの低級アルキルエステル等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0036】またポリエステル樹脂には、該ポリエステル樹脂粒子に分散安定性を付与する働きを有するイオン性基を含有することが好ましい。ポリエステル樹脂に導入されるイオン性基としては、スルホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム塩基等のスルホン酸塩基、カルボン酸アルカリ金属塩基、カルボン酸アンモニウム塩基およびカルボン酸アミン塩基等のカルボン酸塩基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等

のアニオン性基、および第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基などを用いることができる。

【0037】イオン性基はイオン性基含有単量体を用いることにより導入できる。例えば、カチオン性基を導入するためには、2-アミノプロパン1,3ジオール、ニトリルモノアルカノール、ニトリルジアルカノール、ニトリルトリアルカノール等が好ましく用いられる。スルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基を導入するためには、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、メタスルホ安息香酸等、スルホン酸基を有するモノないし多価カルボン酸類のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等をポリエステルに共重合すればよい。スルホン酸基と塩を形成させるために使用できるイオンとして、Li、Na、K、等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、1級〜4級アルキルアンモニウムイオン、アルカノールアミン等との塩が挙げられる。

【0038】上記イオン性基のうち、カルボン酸塩基が好ましく、カルボン酸基の有機アミン塩が特に好ましい。カルボン酸塩基を有するポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入し、その後、アルカリ金属、アンモニア、有機アミン類等の塩基で中和することによって得ることができる。カルボキシル基は、真空重合法、減圧重合法等によってポリエステル樹脂に導入される。真空重合法においては、例えば、ポリエステルの重合末期に、無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の多価カルボン酸無水物を系内に導入する方法が挙げられる。また減圧重合法で得たポリエステル樹脂は、該ポリエステル末端に残るカルボキシル基をそのまま利用できる。

【0039】有機アミンとして、例えば、アルキルアミン、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、芳香族アミン、環状アミン、アルキレンジアミン等が挙げられる。なかでもアルカノールアミンが好ましい。アルカノールアミンとして、例えば、モノアルカノールアミン、ジアルキルモノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、モノアルキルジアルカノールアミン、トリアルカノールアミン等が挙げられる。アルカノールアミンのなかでも、トリアルカノールアミンが好ましく、2,2',2''-ニトリルトリエタノール、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミンおよびトリヘキサノールアミンがさらに好ましい。

【0040】イオン性基の含有量は、ポリエステル樹脂の20〜2000ミリ当量/1000g、好ましくは20〜1000ミリ当量/1000g、さらに好ましくは50〜500ミリ当量/1000g、最も好ましくは50〜200ミリ当量/1000gである。イオン性基の含有量が上記範囲より少ない場合は、所望の水分散性が

得られない場合があり、また上記範囲を超える場合は、ポリエステル樹脂が水溶化し目的とする水分散体が得られない場合がある。

【0041】また、ポリエステル樹脂に不飽和単量体を導入し、水分散させた後に、スチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル系モノマーにより分散微粒子を膨潤させた後架橋させることもできる。

【0042】ポリエステル樹脂の数平均分子量は特に限定されないが、1000〜20000の範囲が好ましく、さらに好ましくは1500〜10000、特に好ましくは2000〜5000である。ポリエステル樹脂の分子量が、上記の範囲内であると、塗膜物性に優れ、乾燥造膜が阻害されない。

【0043】ポリエステル樹脂のガラス転移温度も特に限定されないが、20℃以上が好ましく、さらに好ましくは40℃以上、特に好ましくは50℃以上、最も好ましくは60〜80℃の範囲である。ポリエステル樹脂のガラス転移温度が上記の範囲内であると、乾燥塗膜は粘着性を帯びず、乾燥造膜が阻害されない。

【0044】ポリエステル樹脂粒子の製造法は特に限定されず、機械的方法、界面化学的方法等公知の手法を用いて得ることができる。例えば、ポリエステル樹脂の溶液を、界面活性剤等の乳化剤の存在下に、水系媒体中に、ホモジナイザーの如き高速の攪拌機により機械的に乳化し、その後脱溶剤する方法等が挙げられる。また、ジェットミル、フリーザーミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等により樹脂を直接粉砕する方法もある。

【0045】ポリエステル樹脂がイオン性基を含有する場合は、ポリエステル樹脂が自己乳化性を有するため、転相自己乳化法により粒子とすることができる。このようにして得たポリエステル樹脂の球形粒子を二次的に凝集融着させることにより、デンドライト状の非球形粒子とすることができる。

【0046】本発明におけるポリエステル樹脂微粒子の平均粒子径は、0.01〜1.0μmの範囲にあることが好ましく、0.03〜0.5μmの範囲がさらに好ましく、0.05〜0.4の範囲がなお好ましく、0.1〜0.3μmの範囲がなおさらに好ましい。

【0047】ポリエステル樹脂粒子の粒子径は、ポリエステル樹脂中に存在するイオン性基の含有量、乳化の際のポリエステル樹脂と後述する水溶性有機化合物との比、攪拌機の高回転数、攪拌時の温度等の乳化条件により制御することが可能である。

【0048】ポリエステル樹脂の粒子を着色する顔料として、例えば、C. I. Pigment Yellow 3、13、14、15、16、17および185、C. I. Pigment Red 47、48、58、81、95、122、184および185、C. I. P

igment Violet 23, C. I. Pigment Blue 15, 16、カーボンブラック類等が好適に用いられる。

【0049】染料としては、ポリエステル樹脂粒子を堅牢に染色しうるものであれば特に制限されるものではない。ポリエステル樹脂にアニオン性基が含有される場合は、塩基性染料等のカチオン性染料で、カチオン性基が含有される場合は、酸性染料、直接染料、反応性染料等のアニオン性染料にて染色することができる。またポリエステル繊維等の染色に用いられる分散染料、油性染料、一部のヴァット染料、反応性分散染料等も用いることができる。

【0050】酸性染料として、例えば、カラーインデックスのC. I. Acid Colorに分類される公知の酸性染料が挙げられる。また一部C. I. Direct Colorに分類される染料を酸性染料として用いることもできる。これらはアゾ系、アントラキノン系、キノフタロン系、トリアリルメタン系、キサンテン系、フタロシアニン系などの染料骨格に1〜4個程度のアニオン性基（多くはスルホン酸ナトリウム基）が導入されたものである。好ましいプロセスカラー用としては、例えば、イエローとしてC. I. Acid Yellowのうち、HueがGreenish Yellow、またはBright Greenish Yellowに分類される染料、マゼンタとしてC. I. Acid Redのうち、HueがBluish Red、またはBright Bluish Redに分類される染料、C. I. Acid Violetのうち、HueがReddish Violet、またはBright Reddish Violetに分類される染料、シアンとしてC. I. Acid Blueのうち、HueがGreenish Blue、またはBright Greenish Blue、C. I. Acid Greenのうち、HueがBluish Green、またはBright Bluish Greenに分類される染料が挙げられる。これらは、単独あるいは混合物として使用される。

【0051】塩基性染料として、例えば、アクリジン系、メチン系、ポリメチン系、アゾ系、アゾメチン系、キサンテン系、チオキサンテン系、オキサジン系、チオキサジン系、トリアリルメタン系、シアニン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等公知の塩基性染料が挙げられる。特に、好ましいプロセスカラーの三原色用としては、イエローとしてC. I. Basic Yellow 11, 12, 13, 21, 23, 24, 33, 40, 51, 54, 63, 71および87、マゼンタとしてC. I. Basic Red 13, 14, 45, 19, 26, 27, 34, 35, 36, 38, 39, 42, 43, 45, 46, 50, 51, 52, 53, 56, 59, 63, 65, 66および71、C. I. Ba

sic Violet 7, 11, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 41および44、シアンとしてC. I. Basic Blue 3, 22, 33, 41, 45, 54, 63, 65, 66, 67, 75, 77, 85, 87, 88, 109および116が挙げられる。

【0052】染料としては、水に不溶ないしは難溶でかつ有機溶剤に可溶な疏水性染料が、回収等も含めて生産工程における取扱いが容易であるため好ましい。「水に不溶ないしは難溶性でかつ有機溶剤に可溶である染料」としては、油溶性染料、分散染料、および一部の建浴染料を例示することができる。これらはカラーインデックスにおいて「Solvent Dye」、「Disperse Dye」、「Vat Dye」に分類されるものである。また化学構造的に分類すると、アントラキノン系染料、アゾ系染料、ジスアゾ系染料、トリアゾ系染料、フタロシアニン系染料、インジゴ系染料、メチン系染料、ニトロ系染料、キノフタロン系染料、キノリン系染料、シアノメチン系染料、トリフェニルメタン系染料、キサンテン系染料などが挙げられる。これらは、耐光堅牢度、昇華堅牢度、色相、彩度に優れるものであり、プロセスカラー用三原色として好ましいものである。他に色相の微調整のために公知の染顔料を併用してもよい。

【0053】染料は、ポリエステル樹脂に対して0.2〜30重量%の範囲で配合され、好ましくは2〜25重量%、さらに好ましくは5〜20重量%、最も好ましくは10〜20重量%の範囲に配合される。染料の配合量が上記範囲内であると、十分な着色濃度が得られると同時に、水分分散体の安定性もよい。

【0054】特に上記したイオン性の染料は、ポリエステル樹脂に含有されるイオン性基当量に対して1〜98%（当量%）の範囲、好ましくは20〜90%の範囲で使用できる。

【0055】着色ポリエステル樹脂粒子は球形であってもよいが、好ましい形状は非球形である。非球形ポリエステル樹脂粒子の平均非球形度は、1.1以上が好ましく、さらに好ましくは1.2以上、より好ましくは1.5以上である。

【0056】非球形度とは、粒子を平面に投影した投影図形における面積換算円の円周長に対する投影図形の外周長の比で定義される。面積換算円の円周長および投影図形の外周長は、画像処理装置（東洋紡績株式会社製の「イメージアナライザー」）により測定した値であって、ランダムに選ぶ30個以上の粒子の平均値である。

【0057】ポリエステル樹脂の非球形粒子は、（1）機械的な粉碎手段、（2）分散重合法、（3）懸濁重合法、乳化重合法、転相（自己）乳化法等により得られた樹脂微粒子の二次凝集等により得ることができる。二次

凝集は、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、転相（自己）乳化法等によって得られるポリエステル樹脂の球状粒子を、該ポリエステル樹脂の軟化温度を若干越えた程度の温度領域で二次凝集させ、部分的に融着させることにより得るという方法がある。二次凝集は、ポリエステル樹脂粒子の緩凝集領域で行なうことが好ましい。具体的には、ポリエステル樹脂の微粒子の水分散体に電解質を加え、水分散体の温度を、樹脂のガラス転移温度ないしは軟化温度近傍、それよりやや高めの温度に上昇させると樹脂粒子が二次凝集される。電解質の添加量は、添加温度域での臨界凝集濃度を越えない範囲であることが好ましい。二次凝集により得られる粒子の形状は処理の時間、温度、電解質の添加量等により制御可能である。なお、上記二次凝集法は、ポリエステル樹脂粒子以外の後述する着色されていない非球形粒子についても適用可能である。

【0058】分散質には、着色ポリエステル樹脂粒子に加えて着色されていない非球形樹脂粒子を添加してもよい。着色ポリエステル樹脂粒子が非球形である場合には、必ずしも非球形樹脂粒子を添加する必要はないが、球形の場合は、非球形樹脂粒子を添加するのが好ましい。

【0059】上記非球形樹脂粒子として、例えば、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体を主成分とし、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、あるいはアンモニウム系イオン等により部分的にイオン架橋した、所謂、アイオノマー樹脂、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体にスチレン等をグラフトさせた樹脂を主成分とし、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、あるいはアンモニウム系イオン等により部分的にイオン架橋されたグラフトアイオノマー樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を含有するアルカリ膨潤型エマルジョンをアルカリ膨潤させ、その存在下にビニルモノマーを水溶性開始剤でシード重合、あるいは乳化重合して得られる樹脂等の微粒子の集合体状粒子等が好ましく使用される。

【0060】アイオノマー樹脂の非球形粒子の水分散体は、加熱と機械的攪拌を併用する強制機械乳化等、乳化重合以外の方法により得ることが可能である。具体的には、商品名ケミパールS-100、同S-200、同S-300、（三井石油化学社製）等を例示することができる。グラフトアイオノマー樹脂の非球形粒子の水分散体として、商品名ケミパールSA-100（三井石油化学社製）等を例示することができる。

【0061】ポリエステル樹脂として、ジカルボン酸を主成分とするカルボン酸類とジオール類を主成分とする

アルコール類との縮重合により得られるポリエステル樹脂、例えば、前記した着色されたポリエステル樹脂粒子と同様のポリエステル樹脂粒子を用いることができる。樹脂微粒子の集合体状粒子としては、例えば、グロスデール110M（三井東圧化学社製）を例示することができる。

【0062】着色されていない非球形樹脂粒子は、平均非球形度で、1.05以上が好ましく、さらに好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上、特に好ましくは1.5以上、最も好ましくは2.0以上である。

【0063】かかる非球形樹脂粒子は、後述する分散媒に添加してもよい水溶性有機化合物に対して非膨潤性であることが好ましい。「非膨潤性」とは、樹脂粒子が該有機化合物に対して溶解しないことはもちろん、該有機化合物を樹脂粒子の10重量%以上、好ましくは5重量%以上吸収しないことをいう。

【0064】上記非球形粒子を構成する樹脂の比重は特に限定されないが、好ましくは0.9～1.3の範囲、さらに好ましくは0.95～1.10の範囲、特に好ましくは0.93～1.00の範囲、最も好ましくは0.94～0.98の範囲である。

【0065】本発明で使用する非球形粒子として、数式（I1）を満足する水分散体も挙げることができる。

【0066】

【数7】

$$\{ \log(\eta d) \} / ([S']^a) \geq 8 \quad (I1)$$

【0067】ただし

【0068】

【数8】

$$0.2 \leq S' \leq 0.7$$

【0069】〔式中、 $\eta d$  は20℃における分散体の粘度（cps）を、 $S'$  は分散体中の分散質の濃度（実効体積比）を示す〕

式（I1）で示される特性は、非球形粒子の水分散体において発現する場合が多い。あるいは、粒度分布が比較的シャープな粒子の水分散体、特に粒子径分布の標準偏差を平均値で除した値CV値が20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下の水分散体において発現する場合が多い。

【0070】非球形粒子の形状に特に限定はなく、上記した範囲の非球形度をもつものが使用される。例えば、非球形粒子の集合体形状を有する粒子、あるいはデンドライト状形状を有するものが好ましい。市販の粒子水分散体の例を表1に示す。

【0071】

【表1】



非球形微粒子 分散体	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	粘度 ( $\eta d$ ) (cps)	粒子濃度(S) (体積比)	式(II)の 値
ケミパールS-100	0.07	240	0.28	30.3
ケミパールS-200	0.5	200	0.28	28.3
ケミパールSA-100	0.8	21	0.35	10.8
ケミパールRP-640	1.0	340	0.42	14.4
ケミパールRP-700	1.0	880	0.41	17.5
ケミパールRP-900	0.6	280	0.41	14.6
ケミパールRP-950	0.6	280	0.42	13.9
グロステール110M	1.0	11	0.34	8.0

なお表中の粒子濃度(体積比)は重量%と粒子比重から算出した値である。

【0072】なお表中の粒子濃度(体積比)は重量%と粒子比重から算出した値である。

【0073】さらに、分散質として、顔料、無機粒子を含んでもよい。分散質の平均粒子径は、0.01~1 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。なお本明細書では、不連続相を形成する固体成分、および比較的高い粘度(1000cps以上)を有する液体成分を分散質と定義する。

【0074】分散媒は、水を必須成分とする。これに水溶性有機化合物を加えてもよい。水溶性有機化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の炭素数8以下の低級アルコール、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ターシャルブチルセルソルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の(ポリ)アルキレングリコール、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類、チオジグリコール、グリセリン、2, 2', 2''-ニトリルトリエタノール、エチレンジアミン、エチレングリコールモノ

メチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が例示される。かかる水溶性有機化合物は、水系媒体全体の50重量%を越えない範囲で適宜添加される。

【0075】該水溶性有機化合物は、ポリエステル樹脂がイオン性基を含有している場合、該ポリエステル樹脂を水分散化した後に共沸等により除去できるものが好ましい。水溶性有機化合物の添加によって、水分散体の、10℃以上、とりわけ5℃以上の造膜温度の低下を抑えるという利点、また、樹脂の軟化温度あるいはガラス転移温度以下の領域においても、粒子形状の実効的な変化が生じさせないという利点が得られる。

【0076】分散媒として、上記水溶性有機化合物の他にも、界面活性剤、防菌剤、香料等を含んでもよい。なお、本明細書では、揮発成分、不揮発成分を問わず、連続相を形成する液体成分を分散媒と定義する。

【0077】ポリエステル樹脂粒子の分散体は、着色されたポリエステル樹脂粒子と水溶性有機化合物とをあらかじめ混合後し、それに水を加える方法、着色されたポリエステル樹脂粒子と水溶性有機化合物と水とを一括し

て混合加熱する方法等により得ることができる。またその際に界面活性剤等を併用することもできる。なかでも、所定量のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂をまず重合し、該ポリエステル樹脂、染料、水溶性有機化合物、塩基を十分に混合溶解し、その後水を添加し水分散化し、必要に応じ、水溶性有機化合物を共沸等により除去する方法が好ましい。またポリエステル樹脂粒子の水分散体を得た後に、染料を系内に添加し高温で処理することによっても得ることができる。

【0078】ポリエステル樹脂がイオン性基を含有する場合、該イオン性基が媒体中で解離し、ポリエステル樹脂粒子と水との界面に電気二重層を形成する。ポリエステル樹脂粒子が微細なマイクロ粒子として水系内に存在する場合には、電気二重層の働きによりマイクロ粒子間に静電的な反発力が生じ、マイクロ粒子が水系媒体内で安定的に分散する。

【0079】分散体とは、本明細書では、エマルジョンあるいはコロイダルディスパーションと称される状態をいう。

【0080】分散体中の粒子（着色ポリエステル樹脂粒子および着色されていない樹脂粒子を始めとする分散体内に存在する全ての粒子）の粒子径分布の下限は、分散体の粘度上昇等の問題が生じない限り、概ね0.01 $\mu$ m程度までの範囲が許容される。しかしながら上限は、2.0 $\mu$ m程度、好ましく1.5 $\mu$ m、さらに好ましくは1.2 $\mu$ mである。即ち、粒子の好ましい粒度分布は必ずしも正規分布ではなく、小径の粒子側にやや尾を引いた形状が好ましく、単分散性の高い粒子は必ずしも好ましいとは言えない。

【0081】分散体中の着色ポリエステル樹脂粒子の含有量は、分散体の1～50重量%であり、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。着色されていない樹脂の非球形の粒子の量は、分散体の0～30重量%が好ましく、2～20重量%がより好ましく、5～20重量%が特に好ましく、5～10重量%が最も好ましい。着色ポリエステル樹脂粒子と着色されていない樹脂の非球形粒子との総和は、分散体の50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは15～30重量%である。なお、着色ポリエステル樹脂粒子の粒子径（平均粒子径ないしは最大粒子径）は、非球形の樹脂粒子の粒子径と同じかそれより小さいことが好ましい。

【0082】本発明の水分散体には、フッ素系、シリコン系消泡剤などを添加することができる。さらに各種殺菌剤や防カビ剤、また必要に応じて、透明性を損なわない程度に無機、有機系の顔料を添加することもできる。

【0083】また5～50ppm程度の微量のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの添加は、水分散体の粘度を低下させるために好ましい場合がある。

【0084】本発明の水分散体のpHは、4以上が好ましく、さらに好ましくは6以上、特に好ましくは7.5以上、最も好ましくは7.5～9.5である。

【0085】本発明の水分散体は、最低造膜温度が40℃以上であることが好ましく、さらに好ましくは60℃以上、特に好ましくは70～100℃、最も好ましくは80～100℃である。かかる最低造膜温度を実現するためには、着色ポリエステル樹脂および着色されていない樹脂の、ASTM D1525-70で定義されるピカット軟化点が40～100であることが好ましく、さらに好ましくは45～80℃であり、特に好ましくは50～70℃である。また、着色されていない樹脂は、40℃以上のガラス転移温度をもつことが好ましく、さらに好ましくは55℃以上である。

【0086】本発明の分散体中の着色ポリエステル粒子のゼータ電位は特に限定されないが、20～70mVが好ましく、さらに好ましくは30～60mVの範囲である。

【0087】本発明の水分散体の表面張力も特に限定されるものではないが、25℃において、好ましくは10～72dyn/cm、さらに好ましくは20～70dyn/cm、特に好ましくは30～60dyn/cmである。

【0088】本発明の水系媒体にはフッ素系、ないしはシリコン系の消泡剤などを添加することができる。さらに各種殺菌剤や防カビ剤、また必要に応じて、透明性を損なわない程度に無機、有機系の顔料類を添加することもできる。

【0089】また5～50ppm程度の微量のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの添加は水分散体の粘度を低下させるために好ましい。

【0090】本発明の水分散体のpHは4以上が好ましく、さらに好ましくは6以上、特に好ましくは7.5以上、最も好ましくは7.5～9.5の範囲である。

【0091】本発明では、耐光性、耐熱性向上を目的として紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加することができる。紫外線吸収剤、光安定剤としてはサリチレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等を用いることができる。金属不活性剤としては、N-サリシロイル-N'-アルデヒドヒドラジン、N-サリシロイル-N'-アセチルヒドラジン、N、N'-ジフェニルーオキサミド、N、N'-ジ(2-ヒドロキシフェニル)オキサミド等を用いることができる。オゾン劣化防止剤としては、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリン、N-フェニルー-N'-イソプロピルー-p-フェニレンジアミン等を用いることができる。ラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）としてはフェノール系化合物、アミン系化合物、アスコルビン酸系化合物等を用いることができる。過酸化分解剤（二次酸化防止剤）としては硫黄系化合物、相乗剤とし

てはクエン酸、りん酸等を用いることができる。本発明ではベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾサリシレート系から選択される少なくとも1種の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。これら酸化防止剤の配合量は、着色ポリエステル樹脂に対して0.01~5.0重量%が好ましく、さらに好ましくは0.02~1.0重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%程度である。

【0092】〔作用〕本発明の限定条件を与える数式(I)は、粒子の分散体の特性と印字品位間の関係を詳細に調査した結果見出された関係式であり、用いられる粒子の粒子径をパラメータとして含まない。即ち数式(I)は、粒子の分散体の粘度と、該分散体に含まれる分散質の体積分率との関係を示すもので、体積分率の増加による粘度の増加速度を特徴付ける関係式である。粒子分散体型記録剤においては、かかる分散体が記録紙表面に達した時点より分散媒と分散質の拡散速度の差により両者の分離が始まる。これはいわゆるペーパークロマトグラフ的な現象と理解できる。分散媒は水を主とする液体であるから、繊維間隙に浸透すると同時に繊維内にも吸収される。初めのうちは分散質の一部も分散媒とともに繊維間隙に浸透する。しかし分散媒が繊維内に吸収されるにともなう分散体は濃縮され、粘度は上昇し、やがて流動性を失い、分散質の移動が停止する。分散媒は流動性を失った分散質粒子の間隙から記録紙へと拡散浸透を続け、同時に乾燥蒸発し、最終的に分散質は記録紙表面近傍に固着される。以上が本発明者等の考える微粒子分散体型記録剤におけるニジミ防止効果発現メカニ

テレフタル酸ジメチルエステル  
イソフタル酸ジメチルエステル  
5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル

エチレングリコール  
ネオペンチルグリコール  
テトラブトキシシタネート

を仕込み、150~220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、90分間反応を続け共重合ポリエステル樹脂(A1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)は、平

シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステル  
エチレングリコール  
トリシクロデカンジメタノール  
テトラブトキシシタネート

を仕込み、150~220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、

無水トリメリット酸

を加え、60分間反応を行い、共重合ポリエステル樹脂(A2)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A

ズムである。

【0093】ここでは、分散媒と分散質とが分離していき分散質濃度の上昇するに伴う分散体粘度の上昇割合が重要である。数式(I)の左辺の値が小さければ、分散媒と分散質の分離が進んでも分散体の粘度上昇が緩やかであるため、分散体の繊維間隙への浸透速度は落ち、結果としてニジミが大きくなる。数式(I)の左辺の値を十分に大きくすれば、分散媒と分散質の分離に伴い、分散体の粘度が急激に上昇し、ニジミは生じない。

【0094】また、分散質の濃度は重量比ではなく体積比で与えられるべきであることも同様に理解される。即ち、分散質濃度上昇に伴う分散体の粘度上昇は、主に分散質粒子間隙の自由度、衝突頻度に伴う現象であるとして理解される。そのため重量比は本質的な意味を有さず、体積比が本質的な意味を有するものである。

【0095】さらに本発明において特筆すべきことはかかる特性を有する微粒子分散体型記録剤においては、同じ量の記録剤を用いた本発明外の記録剤に比較して記録濃度が向上することである。この事実、記録剤が記録紙の表面近傍に比較的多く残るためであると理解され、本発明におけるニジミ防止効果の高さを立証する有力な状況証拠とすることができる。

【0096】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが本発明はここに示す実施例に限定されるものではない。

〔ポリエステル樹脂の重合〕

製造例1

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

96重量部、

92重量部、

6重量部、

72重量部、

103重量部、

0.1重量部、

均分子量は3100、酸価5等量/トン、ガラス転移温度は58℃、比重は1.26、スルホン酸ナトリウム基当量98等量/トンであった。

【0097】製造例2

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

196重量部、

102重量部、

99重量部、

0.1重量部、

120分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とし、温度を200℃に保ち、

4重量部

2)は、平均分子量は3500、酸価214当量/トン、ガラス転移温度は70℃、比重は1.18であつ

た。

#### 【0098】製造例3

テレフタル酸ジメチルエステル	75重量部、
イソフタル酸ジメチルエステル	75重量部、
4-シクロヘキセン-1, 2ジカルボン酸	50重量部、
5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル	10重量部、
エチレングリコール	120重量部、
ネオペンチルグリコール	103重量部、
テトラブトキシシタネート	0.1重量部、

を仕込み、150～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、90分間反応を続け共重合ポリエステル樹脂(A3)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A3)は、平均分子量は3000、酸価5当量/トン、ガラス転移温度は58℃、比重は1.23、スルホン酸ナトリウム基当量165当量/トンであった。

#### 【0099】製造例4

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂(A1)200重量部、メチルエチルケトン100重量部、テトラハイドロフラン50重量部、染料としてT-77(油性染料)[保土ヶ谷化学製]14重量部を仕込み70℃にて溶解した。次いで70℃のイオン交換水500重量部を加え、水分散化した後、蒸留用フラスコにて留分温度が103℃に達するまで蒸留し、黒色に着色された着色ポリエステル水分散体(B1)を得た。染料T-77は通常は電子写真用トナーのCCAとして用いられる含Fe錯体系の色素である。得られたポリエステル水分散体(B1)中に存在する微分散粒子の平均粒子径は0.16μm、ポリエステル粒子のゼータ電位は-48mV、SEM観察による粒子形状は実質的に球形であった。着色ポリエステル樹脂粒子の形状、粒子径および非球形度、および参考のため水分散体(B1)の数式(I)の左辺の値を表2に示す。

#### 【0100】製造例5

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂(A2)200重量部、メチルエチルケトン200重量部、テトラハイドロフラン100重量部、染料としてT-77(油性染料)[保土ヶ谷化学]14重量部を仕込み、70℃にて溶解した。次いで塩基として2, 2', 2''-ニトリルトリエタノール6重量部を加えた後、70℃のイオン交換水500重量部を加え、水分散化した後、蒸留用フラスコにて留分温度が103℃に達するまで蒸留し、冷却後に水を加えて固形分濃度を25%の着色ポリエステル水分散体(B2)を得た。得られたポリエステル水分散体(B2)に存在する微分散粒子の平均粒子径は、0.18μm、ポリエステル粒子のゼータ電位は-

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

53mV、SEM観察による粒子形状は実質的に球形であった。着色ポリエステル樹脂粒子の形状、粒子径および非球形度、および参考のため水分散体(B2)の数式(I)の左辺の値を表2に示す。

#### 【0101】製造例6

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂(A3)200重量部、メチルエチルケトン100重量部、テトラハイドロフラン50重量部、染料としてT-77(油性染料)[保土ヶ谷化学製]14重量部を仕込み、70℃にて溶解した。次いで70℃のイオン交換水500重量部を加え、水分散化した後、蒸留用フラスコにて留分温度が103℃に達するまで蒸留し、黒色に着色された着色ポリエステル水分散体(B3)を得た。得られたポリエステル水分散体(B3)に存在する微分散粒子の平均粒子径は、0.07μm、ポリエステル粒子のゼータ電位は-51mV、SEM観察による粒子形状は実質的に球形であった。着色ポリエステル樹脂粒子の形状、粒子径および非球形度、および参考のため水分散体(B3)の数式(I)の左辺の値を表2に示す。

#### 【0102】製造例7

不揮発分を25wt%となるように調整した着色ポリエステル樹脂粒子水分散体(B3)1000重量部を、65℃に加熱して攪拌した。次いでジメチルアミノエチルメタクリレート31.4重量部を水31.4重量部とともに加え、さらに30分間攪拌を続けた後、水を入れて室温まで冷却した。次いで人工腎臓モジュールAKH[東洋紡績製]を用いて透析液の導電率が0.1mS/cm以下になるまで透析洗浄を行い、不揮発分濃度30重量%にまで濃縮し、着色ポリエステル水分散体(B4)を得た。得られたポリエステル水分散体(B4)に存在する微分散粒子の平均粒子径は、0.22μm、ポリエステル粒子のゼータ電位は-53mV、SEM観察による粒子形状は一次粒子が、樹枝状に凝集し融着しかけたデンドライト状形状であった。得られたSEM写真を画像処理装置「イメージアナライザーV10(東洋紡績(株)製)」にて解析して求めた平均非球形度は、3.74であった。ここに非球形度は、粒子を平面に投影した投影図形における面積換算円の円周長に対する投影図形の外周長の比である。着色ポリエステル樹脂粒子の形状、

粒子径および非球形度、および参考のため水分散体（B4）の数式（I）の左辺の値を表2に示す。

【0103】製造例8

ジメチルアミノエチルメタクリレート添加前の温度を80℃にした以外は製造例7と同様に操作し、デンドライト形状の非球形ポリエステル樹脂粒子水分散体（B5）を得た。着色ポリエステル樹脂粒子の形状、粒子径および非球形度、および参考のため水分散体（B4）の数式（I）の左辺の値を表2に示す。

【0104】

【表2】

	形状	粒子径 μm	非球形度	式（I） の値
B1	球	0.18	1.0	2.5
B2	球	0.18	1.0	2.3
B3	球	0.07	1.0	3.0
B4	樹枝	0.22	3.4	8.1
B5	樹枝	0.38	1.5	5.5

水分散体（1）

着色ポリエステル微粒子（B1）（不揮発分換算）20重量％  
非球形粒子（B4）（着色している）（不揮発分換算）5重量％  
グリセリン 5重量％  
水 70重量％

水分散体（1）の粘度は4.2センチポイズ、表面張力は52dyn/cmに調整した。また以下に示す実施例、比較例においても一定条件下にて比較できるよう、水分散体表面張力は49～53dyn/cmの範囲に入るよう調整した。分散媒はグリセリン/水=5/70（重量比）からなる混合液体であり、粘度は1.7センチポイズであった。分散質濃度は体積比で0.210（21.0容量％）であった。なお、この数値は水分散体の各構成成分の比重と重量％から求めた計算値である。表3に、水分散体粘度、分散媒粘度、分散質濃度、および数式（I）の左辺の値を示す。

【0106】得られた水分散体（1）の記録品位、ニジミ幅、耐水性を以下のようにして評価した。

【0107】記録品位

水分散体（1）を用いて烏口にて、再生紙に幅0.3mmの線を罫がき、記録品位を目視評価した。

品位（目視）：1線長1cmあたりのヒゲ状ノイズ（フ

【0105】実施例1

下記構成となるように混合調製し、水分散体を得た。

エザリング）

◎：1本未満

○：1～2本

△：2～4本

×：4本以上

【0108】ニジミ幅

書道用半紙に水分散体（1）を用いて烏口にて0.3mmの線を罫がきし、本来の線幅と実際に罫かれた線幅より線の太りを求め、ニジミ幅とした。

【0109】耐水性

罫書を行なった紙をイオン交換水に5分間浸し、色材のニジミだしの有無をもって耐水性を評価した。

耐水性（目視）

○：色成分のニジミだしが全くない

△：色成分が一部ニジミであるが、記録紙の記録は残存する（文字の判読可能）。

×：色成分がニジミ出し、記録紙上の記録が欠落する

(文字の判読ができなくなる)  
結果を表3に示す。

【0110】実施例2～8

実施例1と同様にして、表3に示す組成比の水分散体得た。得られた水分散体の評価を実施例1と同様に行な

た。結果を表3に示す。なお表3中「S-100」はケミパールS-100〔三井石油化学〕、「G-110M」はグロスデール110M〔三井東圧化学〕を示す。

【0111】

【表3】

組成 (重量%)	分散体 粘度 (cps)	分散媒 粘度 (cps)	分散質 濃度 (体積%)	式(I) の値	品位	ニジミ 幅 (μm)	耐水 性
実施例1 B1 20 B4 5 グリセリン 5 水 70	4.2	1.7	21.0	8.9	◎	50	○
実施例2 B2 20 B4 5 グリセリン 5 水 70	3.9	1.7	21.9	7.5	◎	50	○
実施例3 B1 20 B5 5 グリセリン 5 水 70	3.2	1.7	21.0	6.2	◎	55	○
実施例4 B4 28 グリセリン 5 水 67	5.2	1.7	24.0	8.4	◎	50	○
実施例5 B5 30 グリセリン 5 水 65	4.7	1.7	27.3	5.9	○	60	○
実施例6 B1 20 S-100 5 グリセリン 5 水 70	4.5	1.7	22.0	8.7	◎	45	○
実施例7 B2 15 S-100 5 グリセリン 5 水 75	3.4	1.6	18.3	9.8	◎	40	○
実施例8 B1 20 G-110M 5 グリセリン 5 水 75	3.0	1.7	21.6	5.3	○	50	○

【0112】比較例1～4

実施例1と同様にして、表4に示す組成比の水分散体を得た。得られた水分散体の評価を実施例1と同様に行なった。結果を表4に示す。

水溶性染料 C. I. Direct Blue 86 精製品 2重量%  
グリセリン 5重量%  
水 93重量%

染料の精製操作は主に無機不純物である硫酸ナトリウムの除去を意味する。上記水分散体は樹脂粒子を含まない、いわゆる典型的水溶性染料型記録剤である。

水溶性染料 C. I. Direct Blue 86 精製品 2重量%  
エチレングリコール 5重量%  
ケミパールS-100 5重量%  
水 88重量%

【0115】

【0113】比較例5

下記組成の水分散体を調製し、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表4に示す。

【0114】比較例6

下記組成の水分散体を調製し、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表4に示す。

【表4】

組成 (重量%)			分散体 粘度 (cps)	分散媒 粘度 (cps)	分散質 濃度 (体積%)	式(I) の値	品位	ニジミ 幅 ( $\mu$ m)	耐水 性
比較 例 1	B 1 分散 水	20 5 75	1.9	1.6	16.6	2.7	$\Delta$	80	○
比較 例 2	B 2 分散 水	20 5 75	1.9	1.6	17.5	2.4	$\Delta$	75	○
比較 例 3	B 3 分散 水	20 5 75	2.0	1.6	16.9	3.4	$\Delta$	65	○
比較 例 4	B 1 S-100 分散 水	20 2 5 73	2.3	1.6	18.7	4.5	$\Delta$	65	○
比較 例 5	水溶性染料		2.0	—	—	—	$\times$	140	$\times$
比較 例 6	水溶性染料 S-100	5	2.1	1.8	5.2	24	○	65	$\times$

【0116】

【発明の効果】以上述べてたように、本発明の着色ポリ  
エステル樹脂粒子水分散体は、どのような素材に対しても記録品位が良好で、高解像度の記録ができる。従って

筆記具から各種ノンインパクトプリンター、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷等に広く用いることができるものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 陽三

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内